

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-15121

(P2001-15121A)

(43)公開日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ* (参考)
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	B 4 G 0 6 9 M 5 H 0 1 8 Z 5 H 0 2 6
B 0 1 J 23/652 35/10	3 0 1	B 0 1 J 35/10 H 0 1 M 4/92	3 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-185210

(22)出願日 平成11年6月30日(1999.6.30)

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71)出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(72)発明者 多田 智之

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(74)代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池用触媒及び高分子固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【解決課題】 電極性能に優れると共に、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れ、かつ、製造コストが低廉な高分子固体電解質型燃料電池用触媒及び高分子固体電解質型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 本発明は、炭素粉末担体上に白金と2種以上の金属とが担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒であって、白金とルテニウムとモリブデンとが1:0.25~1:0.2~0.5(モル比)の比率で担持されているものである。また、白金とルテニウムとタングステンとが1:0.25~2:0.25~0.5(モル比)の比率で担持されている高分子固体電解質型燃料電池用触媒である。これらの触媒は、各貴金属粒子を更に近接させて合金化した状態で担持させたとき、触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性は更に向上することとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素粉末担体上に白金と2種以上の金属とが担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒において、白金とルテニウムとモリブデンとが1:0.25~1:0.2~0.5(モル比)の比率で担持されていることを特徴とする固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項2】炭素粉末担体上に白金と2種以上の金属とが担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒において、白金とルテニウムとタングステンとが1:0.25~2:0.25~0.5(モル比)の比率で担持されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項3】担体上の金属粒子が合金化した状態で担持されている請求項1又は請求項2のいずれかに記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項4】担体は、直径60オングストローム以下の細孔を全細孔に対して20%以下の割合で有し、比表面積が600~1200m²/gの炭素粉末である請求項1~請求項3のいずれかに記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項5】請求項1~請求項4のいずれかに記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒を含んでなる電極を水素極として備える高分子固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子固体電解質型燃料電池用触媒、特に、製造コストが低減され耐一酸化炭素触媒被毒性に優れる高分子固体電解質型燃料電池用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は次世代の発電システムとして大いに期待されるものであり、その中で高分子固体電解質を電解質として用いる高分子固体電解質型燃料電池は、他の型の燃料電池と比較して低い温度で電力を取り出せ、かつコンパクトであることから、電気自動車用電源として有望視されている。

【0003】高分子固体電解質型燃料電池は、水素極及び空気極の2つの電極層と、これら電極に挟持される高分子固体電解質層とからなる積層構造として形成され、水素極に水素を空気極には酸素又は空気を供給し、それぞれの電極で生じる酸化、還元反応により電力を取り出すようにしている。そして、高分子固体電解質型燃料電池の両電極としては、電気化学的反応を促進させるための貴金属触媒、特に、白金を担持させた白金触媒と、水素極で発生する水素イオンを空気極まで伝達させるための固体電解質、との混合体が一般に適用されている。

【0004】ところで、高分子固体電解質型燃料電池の水素極へ燃料として供給される水素としては、その取り扱い性や、経済性等の観点から、メタノール等の液体燃料を改質して得られる水素の適用が検討されている。し

かしながら、この改質によって得られる水素中には微量ながら不純物として一酸化炭素が含まれており、これが触媒を失活させるという問題がある。これは、一酸化炭素が水素に比して白金に対する吸着能が高いことから、優先的に白金に吸着し水素の吸着・反応を阻害することによるものである。そして、このような燃料中の一酸化炭素による触媒被毒は、今後の燃料電池の普及に影響を及ぼすものである。

【0005】従来、この一酸化炭素による触媒被毒の問題に対しては、白金粒子が単独で担持される触媒に替えて、更にルテニウムを担持させた2元系触媒が有効であることが知られている。これは、ルテニウムの親水性を利用して、このルテニウムと結合したOH⁻が近接する白金上に吸着した一酸化炭素を酸化、除去させることにより達成されるものと考えられている。そして、この触媒を固体電解質型燃料電池に適用するためには、ルテニウムを白金と同等以上の割合で担持させることが実用上必要であるとの認識がなされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ルテニウムは埋蔵量の少ない白金族金属の一つであり、高価であるという難点を有している。そして、従来のようにルテニウムを白金と同等あるいはそれ以上の比率で担持させた触媒を適用していくことは、燃料電池のコスト上昇の原因になり得る。

【0007】特に、高分子固体電解質型燃料電池は、上述のように自動車などの一般消費材への適用が有望視されていることから、ルテニウムの需要は今後ますます拡大しその価格も更に上昇するおそれがある。従って、高分子固体電解質型燃料電池の更なる普及を図るためにも、使用される触媒のコストダウンの必要性は極めて高いといえることができる。

【0008】そこで、本発明は、電極性能を悪化させることなく耐一酸化炭素触媒被毒性に優れ、かつ、製造コストが低廉な高分子固体電解質型燃料電池用触媒及び高分子固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく、まず、従来の白金とルテニウムとが担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒について検討を行った。第1図は白金/ルテニウム2元系触媒のルテニウムの比率を変化させた触媒を用いて、水素極側ハーフセルテストにて一酸化炭素混合水素ガス中での分極値を測定したときの結果を模式的に示したものである。第1図から明らかなように、白金/ルテニウム2元系触媒においては、ルテニウムの担持比率を増加させるに従い、分極値、即ちその触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性が向上する。しかし、この傾向はルテニウムを白金の約1.5倍担持させたときに限界点が生じ、それ以上のル

テニウム添加によっても分極値の低下は見られない。

【0010】本発明者らは、このような白金／ルテニウム2元系触媒の限界点を見極め、ルテニウムの担持比率を低減させつつも、この2元系触媒が有する耐一酸化炭素触媒被毒性の限界点に極力近い特性を有する触媒を開発することとした。そして、鋭意研究の結果、白金／ルテニウム2元系触媒に更に微量の金属元素を担持させることで、十分な耐一酸化炭素触媒被毒性を発揮する触媒が得られることを見出したのである。これが、請求項1及び請求項2に記載の、白金とルテニウムとモリブデンとが1:0.25~1:0.2~0.5(モル比)の比率で担持されている高分子固体電解質型燃料電池用触媒、及び、白金とルテニウムとタングステンとが1:0.25~2:0.2~0.5(モル比)の比率で担持されている高分子固体電解質型燃料電池用触媒である。

【0011】本発明によれば、モリブデン又はタングステンを0.25~0.5の比率(白金を1とする)で担持させることで、ルテニウムの担持比率を最小で0.25(白金を1とする)にまで低減させることができる。そしてその結果、触媒全体のコストを低減させることができる。ここで、モリブデン又はタングステンの担持比率を0.25~0.5(白金基準)の範囲にするのは、この範囲外の量を担持させた場合、触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性が却って悪化するからである。

【0012】更に、本発明に係る高分子固体電解質型燃料電池用触媒は、各金属が合金化した状態である方が耐一酸化炭素触媒被毒性に優れる。この白金とルテニウムとモリブデン又はタングステンが合金化した触媒は、触媒に熱処理を施すことで製造することができる。そして、この熱処理による合金化は600℃~900℃の範囲で行うのが好ましい。600℃以下では貴金属粒子の合金化が不完全である一方、900℃以上では触媒粒子の凝集が進んで粒径が過大となり、触媒の活性に影響を与えるからである。

【0013】以上のように、本発明においては、従来の白金／ルテニウム2元系触媒に更に第3の金属としてモリブデン又はタングステンを所定比率で担持させることで、優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を示すものである。ここで、本発明者らは、この触媒をより有効に機能させるため、これら貴金属を担持させる担体について更に検討を行った。その結果、直径60オングストローム以下の細孔を全細孔に対して20%以下の割合で有し、比表面積が600~1200m²/gの炭素粉末が担体として特に好ましいとの結論に至った。その理由としては以下のようなものが考えられている。

【0014】上述したように、高分子固体電解質型燃料電池の水素極の電極は、電極反応を促進させる触媒と電極反応により生じる水素イオンを伝達させる固体電解質との混合体である。そして、触媒の担体となる炭素粉末は無数の細孔を有し貴金属粒子はこの細孔の内部にま

で担持されている。しかし、固体電解質粒子は貴金属粒子に比べて粒径が過大であり、直径60オングストローム以下の極微小細孔には侵入することができない。従って、このような極微小細孔中にある貴金属粒子上で生じた水素イオンは固体電解質に伝達されない。即ち、高分子固体電解質型燃料電池用触媒にあつては、担体中の極微小細孔が全細孔に占める割合と触媒の利用効率とに密接な関係がある。そこで、本発明では、担体の細孔分布を細孔の全細孔に対する割合を20%以下と制限し、触媒の利用効率を確保することとしたものである。

【0015】また、担体の比表面積を600~1200m²/gの範囲とするのは、比表面積を600m²/g以上とし、触媒が付着する面積を増加させることができるので貴金属粒子を高い状態で分散することができる一方、比表面積1200m²/g以上とあまりに大きくすると、触媒の利用効率を低下させる極微小細孔の割合が増加するからである。即ち、比表面積を上記の範囲とすることで、貴金属粒子を高い状態で分散させ触媒単位質量あたりの活性を向上させる一方、触媒の利用効率を確保することができる。

【0016】このように、本発明に係る高分子固体電解質型燃料電池用触媒は、ルテニウムの担持比率を減少させつつも耐一酸化炭素触媒被毒性に優れていることから、この高分子固体電解質型燃料電池用触媒を含んでなる電極を水素極として備える高分子固体電解質型燃料電池は、一酸化炭素による電極性能の悪化も少なく、かつ、製造コストが低廉な高分子固体電解質型燃料電池用触媒ということができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施例を示す。

【0018】第1実施形態：本実施形態では、白金／ルテニウム／モリブデン3元系触媒を製造した。この3元系触媒は、予め上記炭素粉末に白金を担持させた白金触媒を作製し、これにルテニウム担持させることで、まず白金／ルテニウム2元系触媒を製造し、更にこれをモリブデン化合物溶液に含浸させることでモリブデンを担持させることにより製造した。このように各金属の担持工程を別々にするのは、白金とルテニウムとがなるべく近接した状態で担持されるようにするためである。以下に詳しく説明する。

【0019】〔担体の選択〕本実施形態で担体として使用した炭素微粉末(商品名：ケッチェンブラックEC)の細孔分布を図2に示す。細孔分布の測定はガス吸着法により行っている。この図で示されるように、本実施形態で使用した本発明に係る触媒の担体となる炭素粉末は、数十オングストロームオーダーの微小径細孔の全細孔に対する比率が低い。また、この担体の比表面積をBET1点法にて測定したところ、800m²/gであった。

【0020】〔白金触媒の調整〕0.3wt%の白金溶液2233g（白金含有量：6.70g）に前記炭素粉末を10g混合させ攪拌後、還元剤として100%エタノール250ml添加した。この溶液を沸点（約95℃）で6時間、攪拌、混合し、白金を炭素粉末に担持させた。

【0021】〔ルテニウムの担持〕0.3wt%のルテニウム溶液777g（ルテニウム含有量：2.33g）に、上記白金触媒15gを浸漬させた。さらに100%エタノール86mlを添加し、この混合溶液を沸点（約95℃）で6時間、攪拌させて反応させた。反応終了後、ろ過、洗浄して60℃で乾燥させて触媒を得た。

【0022】〔モリブデンの担持〕0.4wt%のモリブデン溶液218g（モリブデン：0.87g）に、以上の操作により製造した白金／ルテニウム2元系触媒15.38gを浸漬させた。そして、この混合溶液を1時間、攪拌し、ろ過、洗浄して60℃で乾燥させて触媒を得た。

【0023】〔熱処理〕白金とルテニウムとモリブデンとの合金化熱処理は、50%水素ガス（窒素バランス）中で、1時間、900℃に保持することにより行った。

【0024】以上の操作により製造される、白金／ルテニウム／モリブデン触媒の各担持金属の比率は1：0.75：0.33である。この比率は、混合溶液中のルテニウム含有量及びモリブデン含有量を変化させることにより容易に制御することができる。

【0025】

【実験例1】以上の製造方法により製造した白金／ルテニウム／モリブデン触媒について、ルテニウムの担持比率を固定し、モリブデンの担持比率を変化させて水素極側ハーフセルテストを行い、耐一酸化炭素触媒被毒性を確認した。その検討結果を図3に示す。測定は100ppmの一酸化炭素を混合した水素ガス中で行った。また、図2では、縦軸に電流密度500mA/cm²における分極値を、横軸には白金を1としたときのモリブデンの担持比率をとり、各比率で作製された電極触媒の分極値をプロットした。また、図3には、比較のため、同一条件で測定した白金／ルテニウム2元系触媒（白金：ルテニウム＝4：6）より作成したハーフセルの分極値（40mV）を示している。白金：ルテニウム＝4：6の触媒の分極値を記載したのは、本発明者らの予備試験の結果、この組成の白金／ルテニウム2元系触媒が最も高い耐一酸化炭素触媒被毒性を示すからである。

【0026】図3から、本発明のようにモリブデンを0.2～0.5の比率で添加した白金／ルテニウム／モリブデン触媒は、白金／ルテニウム2元系触媒の分極値とほぼ同等であり、本発明に係る触媒は、十分な耐一酸化炭素触媒被毒性を示すことが確認された。

【0027】

【実験例2】次に、モリブデンの添加によるルテニウム

比率の低減効果についての確認を行った。図4は、モリブデン担持率を0.3に固定し（白金を1とする）、ルテニウムの比率を変化させた白金／ルテニウム／モリブデン触媒のハーフセル分極値を示す。測定は、上記と同様、100ppmの一酸化炭素を混合した水素ガス中で行っている。また、図4には上記と同様、同一条件で測定した白金／ルテニウム2元系触媒（白金：ルテニウム＝4：6）より作成したハーフセルの分極値（40mV）を示している。

【0028】この図4より明らかなように、本発明のように白金／ルテニウム2元系触媒に更にモリブデンを担持させた触媒の分極値は、ルテニウムの比率を1以下にしても、従来の白金／ルテニウム2元系触媒とほぼ同等の分極値を示す。即ち、モリブデンの添加によりルテニウム比率を低減させても、ほぼ同様の耐一酸化炭素触媒被毒性を示すことが確認された。

【0029】第2実施形態：本実施形態では、白金／ルテニウム／タングステン3元系触媒を製造した。但し、本実施形態における3元系触媒で使用した担体、及び、ルテニウムの担持工程、及び、熱処理については、第1実施形態と同様である。従って、重複する記載は避け、特徴のあるタングステンの担持工程のみについて説明する。

【0030】〔タングステンの担持〕0.4wt%のタングステン溶液415g（タングステン含有量：1.66g）に、白金／ルテニウム2元系触媒15.38gを浸漬させた。そしてこの混合溶液を1時間、攪拌し、ろ過、洗浄して60℃で乾燥させて触媒を得た。

【0031】以上の操作により製造される、白金／ルテニウム／タングステン触媒の各担持金属の比率は1：0.75：0.33である。この比率は、第1実施形態の場合と同様、混合溶液中の金属含有量の変化により容易に制御することができる。

【0032】

【実験例3】以上の製造方法により製造した白金／ルテニウム／タングステン触媒について、実験例1と同様にタングステンの担持比率を変化させて水素極側ハーフセルテストを行い、各触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性の評価を行った。その測定結果を図5に示す。測定条件は実験例1と同様である。尚、この際のルテニウムの担持率は、0.75（白金を1とする）である。

【0033】図5から、本発明のようにタングステンを0.2～0.5の比率で添加した白金／ルテニウム／タングステン触媒は、白金／ルテニウム2元系触媒の分極値とほぼ同等であり、本発明に係る触媒は、十分な耐一酸化炭素触媒被毒性を示すことが確認された。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、ルテニウムの担持比率を従来より減少させつつ、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れた高分子固体電解質型燃料電池用

触媒を得ることができる。そして、その結果、触媒のコストを大幅に低減させることができる。また、本発明の触媒は、適当な炭素微粉末を担体として用い、金属担持後に熱処理を施すことで担持された金属を合金化させることができ、より高い耐一酸化炭素触媒被毒性を有する触媒を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の白金／ルテニウム2元系触媒のルテニウム担持率を変化させた場合の耐一酸化炭素触媒被毒性（分極値）の変化を模式的に示すグラフ。

【図2】第1及び第2実施形態で用いた炭素粉末の細孔

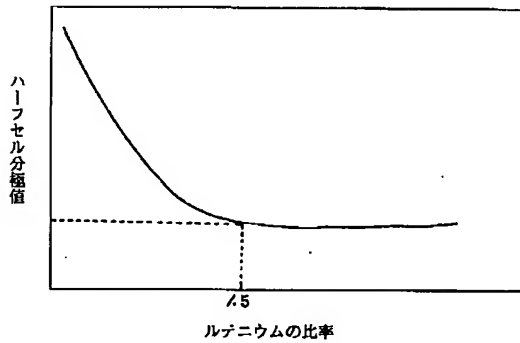
分布を示すグラフ。

【図3】モリブデンの比率を変化させたときの、白金／ルテニウム／モリブデン触媒の水素極ハーフセル電池性能の比較を示すグラフ。

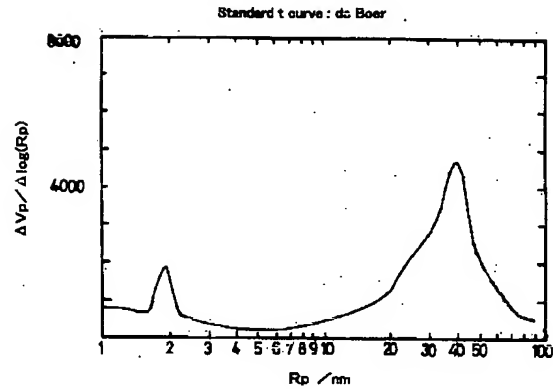
【図4】異なる白金／ルテニウム／モリブデン比で担持させた複合触媒の水素極ハーフセル電池性能の比較を示すグラフ。

【図5】タングステンの比率を変化させたときの、白金／ルテニウム／タングステン触媒の水素極ハーフセル電池性能の比較を示すグラフ。

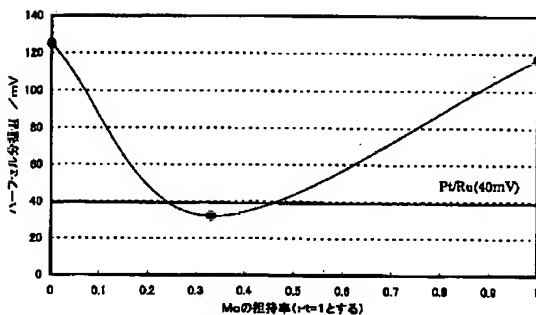
【図1】



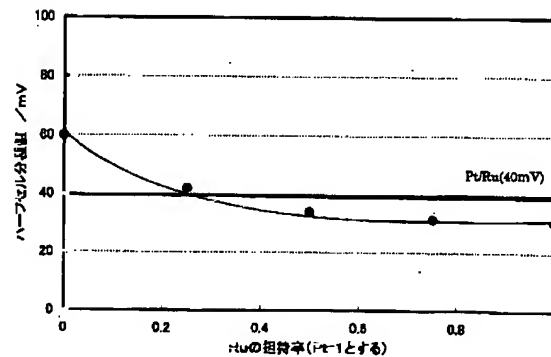
【図2】



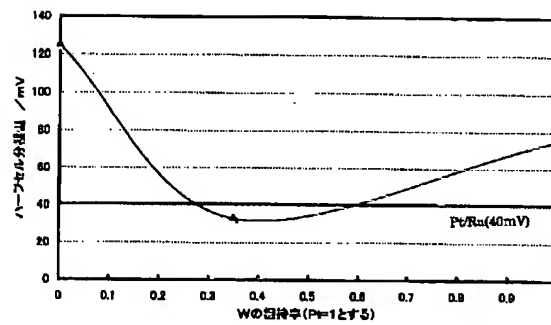
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 M 4/92 8/10		H 0 1 M 8/10 B 0 1 J 23/64	1 0 3 M
(72)発明者 井上 昌彦	神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属 工業株式会社技術開発センター内	Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B	
(72)発明者 山本 夕美	神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属 工業株式会社技術開発センター内		BB02A BB02B BC59A BC59B BC60A BC60B BC70A BC70B BC75A BC75B CC32 EC04X EC04Y EC05X EC18X EC18Y EC20 ED07 FA01 FB44 FC08 5H018 AA06 AS02 EE02 EE03 EE05 EE10 HH02 HH04 HH05 5H026 AA06 EE02 EE05 EE08 HH02 HH04 HH05